

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-259716

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/00	3 0 4		C 0 8 J 7/00	3 0 4
	CEW			CEWA
// C 0 8 L 27/12	L G L		C 0 8 L 27/12	L G L

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-63124

(22) 出願日 平成7年(1995)3月22日

(71) 出願人 000004097

日本原子力研究所  
東京都千代田区内幸町2丁目2番2号

(72) 発明者 一ノ瀬 暢之

大阪府寝屋川市三井南町25番1号 日本原  
子力研究所高崎研究所大阪支所内

(72) 発明者 河西 俊一

大阪府寝屋川市三井南町25番1号 日本原  
子力研究所高崎研究所大阪支所内

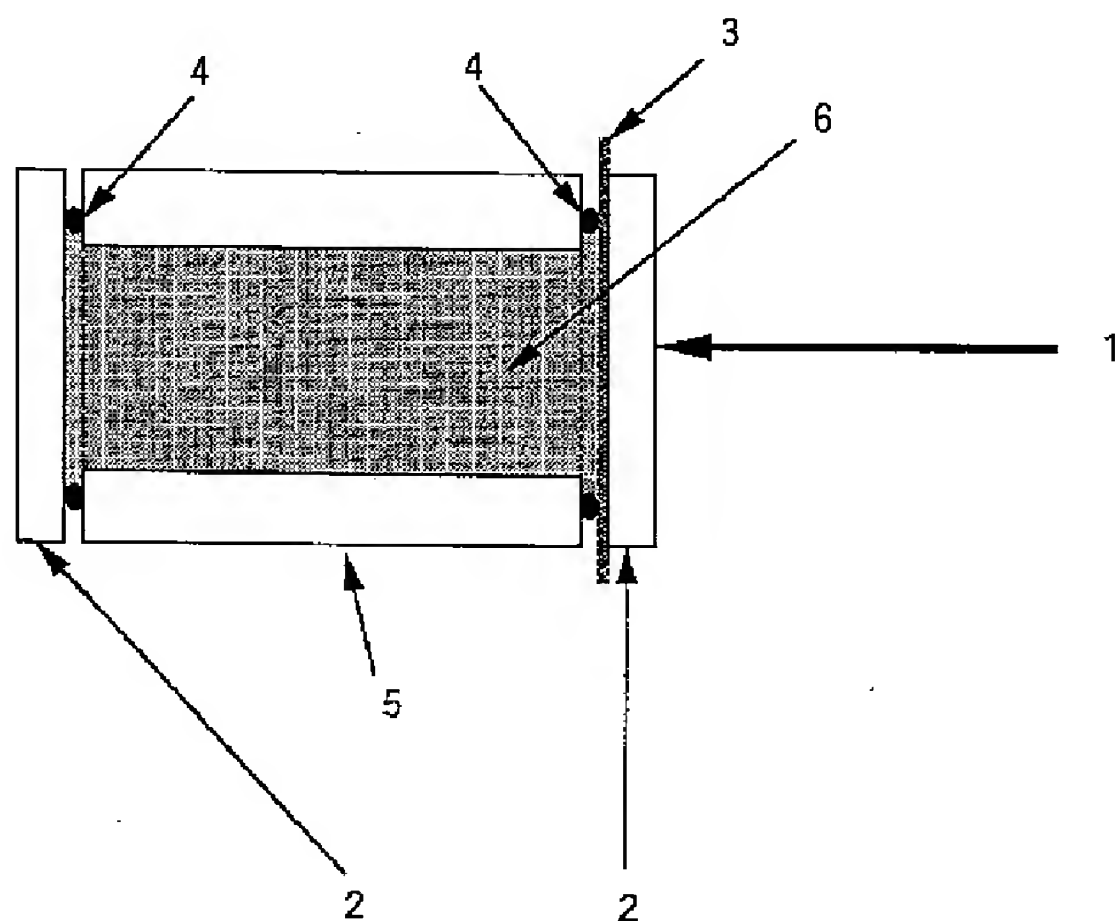
(74) 代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

(54) 【発明の名称】 脂肪族アミンとの光照射によるフッ素系高分子の表面改質方法

(57) 【要約】

【目的】 フッ素系高分子から成るフィルム等をアミンと接触せしめ、それに紫外線を照射して有機官能基を導入することにより、フッ素系高分子フィルムの表面を改質する。

【構成】 フッ素系高分子から成るフィルムをアミン溶液と接触させながら紫外線照射し、フィルムとアミン溶液との界面を光励起することによってフッ素系高分子のC-F結合を切断し、高分子表面のフッ素含有量を減少させるとともに、アミンに由来するアミノアルキル基などの有機官能基を導入することによってフィルム表面の化学特性を向上させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素系高分子から成るフィルムをアミン共存下でフィルム表面に紫外光を照射して、照射部分にアミノアルキル基及び置換アミノアルキル基から選ばれた少なくとも1つの有機官能基を導入することにより、フッ素系高分子から成るフィルム表面に親油性、親水性などの化学親和性を付与することからなる、フッ素系高分子の表面改質方法。

【請求項2】 アミンが1級、2級、3級アミン単体、またはその水溶液、その他の溶液である請求項1に記載の方法。

【請求項3】 フッ素系高分子から成るフィルムの代わりにフッ素系高分子から成る成形品を用いる請求項1記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フッ素系高分子から成るフィルム等をアミンと接触せしめ、それに紫外線を照射して有機官能基を導入することにより、フッ素系高分子フィルムの表面を改質する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、フッ素系高分子から成るフィルム表面の改質方法として、アルカリ金属による還元処理、プラズマ処理、 $B(CH_3)_3$ 、 $B_2H_6$  および  $NH_3$  ガス雰囲気中でのエキシマーレーザー照射によるF原子の $CH_3$ 、 $NH_2$ 基による置換処理、又は水中におけるエキシマーレーザー照射処理などが知られていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）などの高分子は、水や有機溶媒などに対して親和性が乏しいため耐薬品性に優れているが、他の材料との接着性が低いために複合材料として用いにくく、又その表面への印刷を行い難いなどの欠点をもっている。これらの高分子に対してエキシマーレーザーなどを光源とする紫外光による表面改質は近年広く行われてきているが、それはおもに高分子表面の親水性付与についてなされてきた。例えばフッ素系高分子を水と接触させながらエキシマーレーザー光照射を行うと効果的であることが報告されている（Okada et al., Chemistry Letters, 1992, 1637）。

【0004】本発明においては、フッ素系高分子への有機官能基の導入に当っては、広範囲のアミンに対して適用可能ありそれに特に制限は存在しないが、官能基として置換アルキル基などの導入による親油性の付与も可能である。特にフッ素系高分子にアミノアルキル基を導入することにより、そのエポキシ樹脂に対する接着性が改良される。また、光照射を利用するため局所的改質が

可能であることも特徴である。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、フッ素系高分子をアミンとの接触下で紫外線照射処理してフッ素系高分子表面のフッ素を脱離させ、そこに有機官能基を導入して、フッ素系高分子表面に化学親和性を持たせることにより、その化学特性を向上させることに成功した。

【0006】即ち、本発明は、フッ素系高分子から成るフィルムをアミン溶液と接触させながら紫外線照射し、フィルムとアミン溶液との界面を光励起することによってフッ素系高分子のC-F結合を切断し、高分子表面のフッ素含有量を減少させるとともに、アミンに由来するアミノアルキル基又は置換アミノアルキル基などの有機官能基を導入することによってフィルム表面の化学特性を向上させることからなるフッ素系高分子の表面改質方法である。本発明に係るフッ素系高分子フィルムとアミン溶液との接触方法には特に制限はない。

【0007】本発明に係る紫外線はアミンを励起するに足るエネルギーを有するものであれば十分であり、その光源としては水銀灯、レーザー光等が挙げられる。或いは、2光子吸収を利用する場合には、可視のレーザー光が光源として使用される。又、本発明に係る改質とは、フッ素系高分子のC-F結合あるいはC-C、C-O、C-C1などの結合を切り、そこにアミノアルキル基などの有機官能基を導入することを言う。

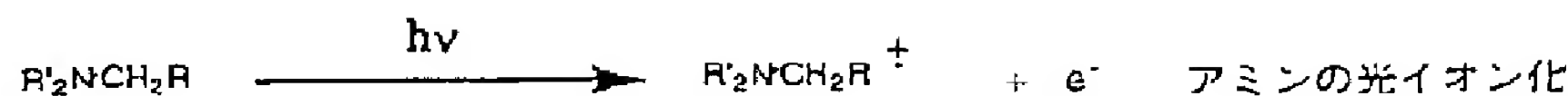
【0008】アミン溶液との接触下での紫外線照射によりフッ素系高分子の表面に化学親和性を付与するためには、紫外線吸収により、アミンは励起状態を経てイオン化されてアミンカチオンラジカルとなるか、或いはアミンとフッ素系高分子との間での直接の電子移動によりアミンカチオンラジカルとなる。一方、フッ素系高分子はその一電子を受け取ってフッ素系高分子アニオンラジカルとなる。その結果、溶液中にはアミンカチオンラジカルとフッ素系高分子アニオンラジカルが生じる。このアミンカチオンラジカルは脱水素カチオンによりアミノアルキルラジカルを生じ、フッ素系高分子アニオンラジカルは脱フッ素アニオンにより高分子ラジカルを生じる。これらのラジカル同士の不均化、又は結合が生じる結果、フッ素系高分子表面からフッ素が脱離してC-H、C=C結合の生成、及びアミノアルキル基等の有機官能基の導入が起こるものと考えられている。

【0009】このような反応初期過程、ラジカルの生成、及びラジカルの不均化、結合をそれぞれ式で示すと、次のとおりである。

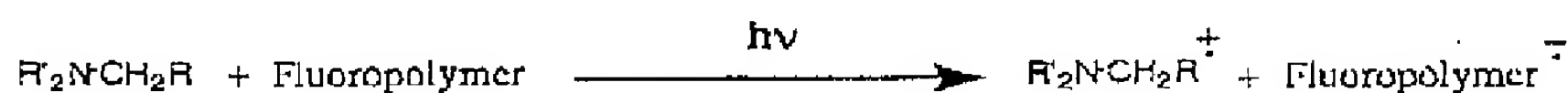
## 【0010】

## 【式1】

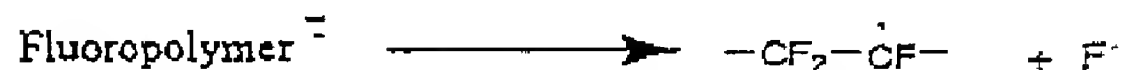
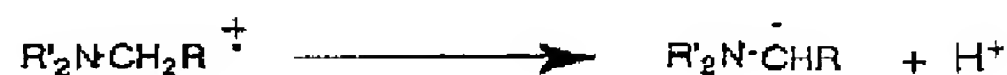
## 反応初期過程



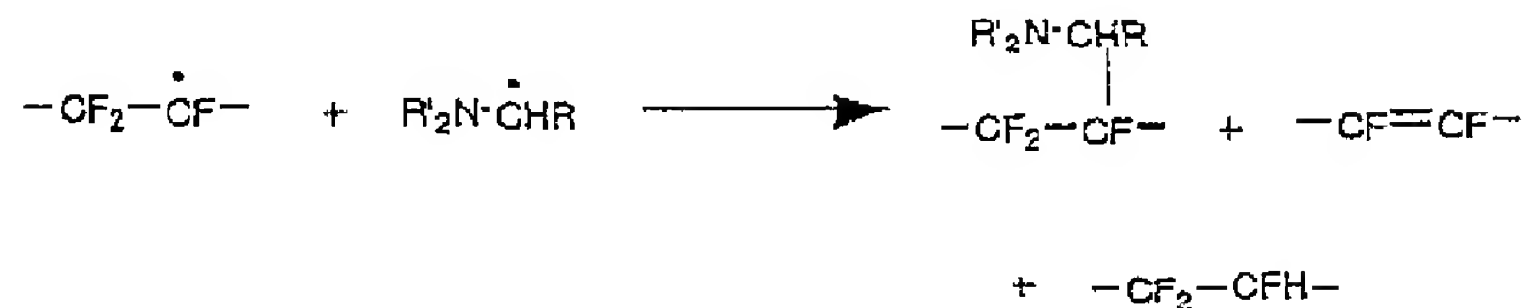
または (直接電子移動)



## ラジカルの生成



## ラジカルの結合、不均化



本発明に係るフッ素系高分子としては、PFA（テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルコキシビニールエーテル共重合体）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、FEP（テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体）、PCTFE（ポリクロトリフルオロエチレン）等を例示できる。本発明に係るアミンとしては、1級、2級、3級の飽和、ETFE（テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体）、不飽和の直鎖、分岐アルキルアミンまたポリアミン、水酸基、エステル基などの置換基を有するアミン等を例示できる。

【0011】フッ素系高分子から成るフィルムの厚みは特に制限はなく、フィルムを通して紫外線を照射するためにはカルボン酸を励起するに足る紫外線が透過すればよいが、フォトマスクを用いるなどによってパターンを形成させるには1mm以下が好ましい。しかし、溶液の薄膜を通して照射することや、可視、近紫外レーザー光による多光子反応を利用することにより溶液側から高分子表面への集光光の照射を行い表面での反応を誘起することも可能である。本発明に係るフッ素系高分子から成るフィルムとはフッ素系高分子から成るシート、チューブ、スリーブ等を含むものであり、さらにフィルム以外の成形品、粉体にも応用可能であり、特に制限はない。

【0012】本発明による改質層は非常に薄いため基質のバルクの性質を損なわず、変色もほとんどない。そのために表面のみ優れた性質を有するものであるため、堅牢な高分子の性質を活かした用途が考えられる。例えば、高分子表面にタンパク吸着性をおさえる官能基を導入することにより、抗血栓性を有する人工血管を得ることが可能である。又、逆に高分子表面に1級、2級のアミノ基を導入した後、クロスカップリング試剤等を用いて処理することにより、高分子表面に酵素などのタンパクを固定することも考えられる。

## 【0013】

【実施例】次に本発明を実施例に基づき説明するが、これは一実施態様であり、これのみに限定されないのはもちろんである。

## 【0014】実施例1

合成石英製の基板2上にPFAフィルム3（厚さ50μm）をあて、Oリング4を用いパイレックス製のセル5に固定し、セル中にトリエチルアミン水溶液6（0.1M）を満たし基板側からKrFレーザー光1（波長248nm）を垂直に照射した（照射パルスのエネルギーは35mJ/cm<sup>2</sup>、繰り返し40Hz、ショット数10000ショット）。照射後、フィルムは水、アセトン

で洗浄した。

【0015】照射フィルムとヘキサデカンとの接触角はほぼ0度となり、優れた親油性を示した。水による接触角は60度程度となり親水性も示す。XPS（X線光電子分光法）による表面分析では $C_{1s}$ （炭素1s軌道）領域の $CF_2$ に基づくピークが減少し、 $CH_2$ に基づくピークが増大した。

#### 【0016】実施例2

合成石英製の基板2にFEPフィルム3をあて、オーリング4を用いパイレックス製のセル5に固定し、セル中にポリエチレンジアミン水溶液6（5重量%）を満たし基板側から低圧水銀灯からの紫外線1を2時間照射した。フィルムを水、アセトンで洗浄し、乾燥した後、水との接触角は30度と優れた親水性を示すと共に、ローダミンイソチオシアナートで処理すると、フィルムがローダミンの蛍光を示すようになりアミン指向性のクロスカップリング試剤に活性であることが示された。また、XPSによる表面分析では $C_{1s}$ 領域の $CF_2$ に基づくピークが減少し、 $CH_2$ に基づくピークが増大した。

【0017】実施例1及び実施例2におけるXPSによる元素分析の結果、フッ素／炭素比は約2.0から0.1-0.2まで低下した。定性的な表面分析では、フィルムを構成する高分子中のフッ素が減少し、アミノアルキル基の導入に由来するシグナルが増大していることが示されるので、フッ素がアミノアルキル基に変わっていることが明らかである。

#### 【0018】

【発明の効果】本発明により、多種類のフッ素系高分子

表面にアミノアルキル基などの有機官能基を簡便に導入でき、表面の化学親和性が向上し、接着性、印刷性など化学特性の向上によりフッ素系高分子の材料としての可能性が拡大されることが期待できる。また、アミノアルキル基などの官能基が容易に導入できることから、エポキシ樹脂を用いた接着においてその特性の向上が期待されるとともに、多種類の機能性分子をフッ素系高分子表面に固定することが可能で、生体材料への応用が期待できる。

【0019】更に、本発明によりフッ素系高分子の粉体の表面にアミノアルキル基などの有機官能基を導入した場合には、それが高速液体クロマトグラフの移動相（カラム充填剤）としての用途があるので、最も実用化されるものである。したがって、本発明により、光学活性分子を固定した光異性体の分離に用いられる光学活性カラムや、低温吸着性の生体関連分離用のカラム等多数のカラム充填剤を作成することができる。

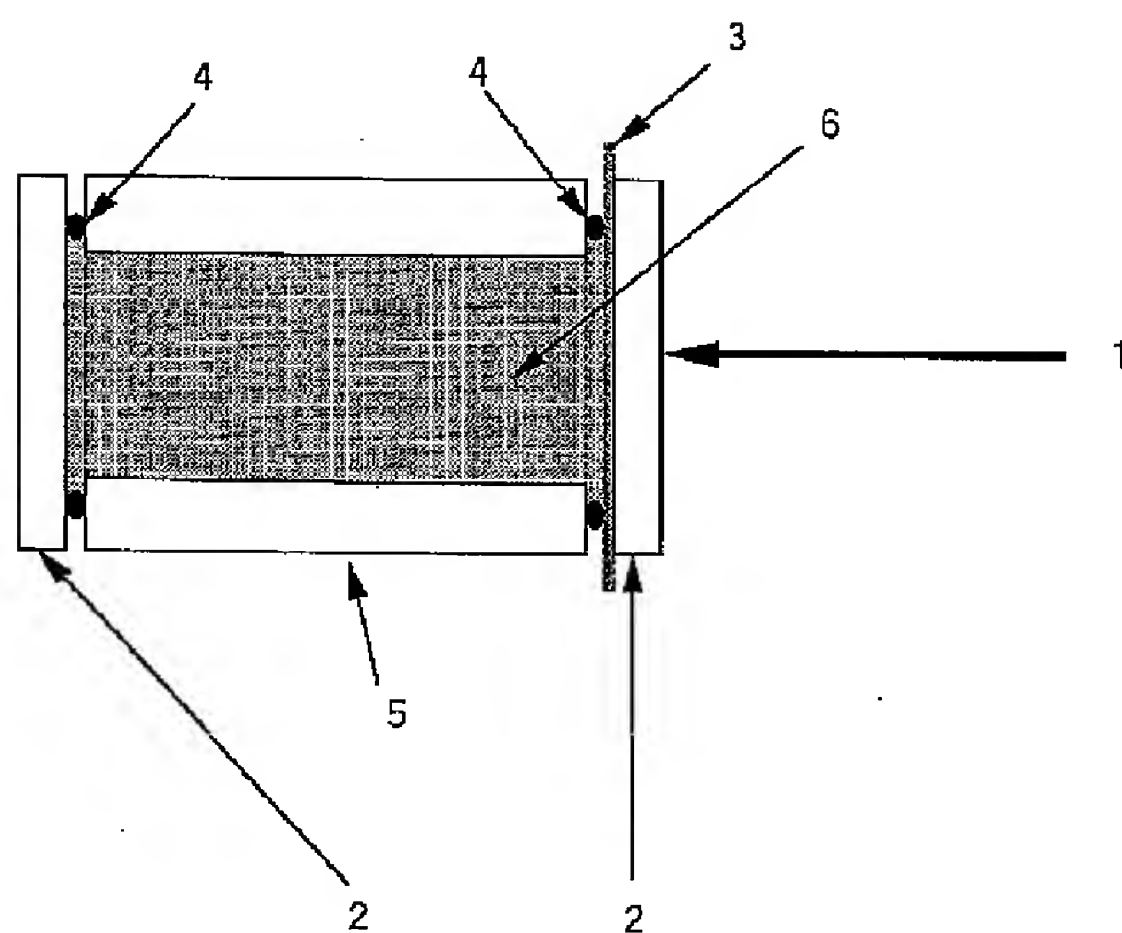
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】フッ素系高分子から成るフィルムをアミン共存下で紫外光を照射してその表面を改質する本発明の一実施態様を示す図である。

#### 【符号の説明】

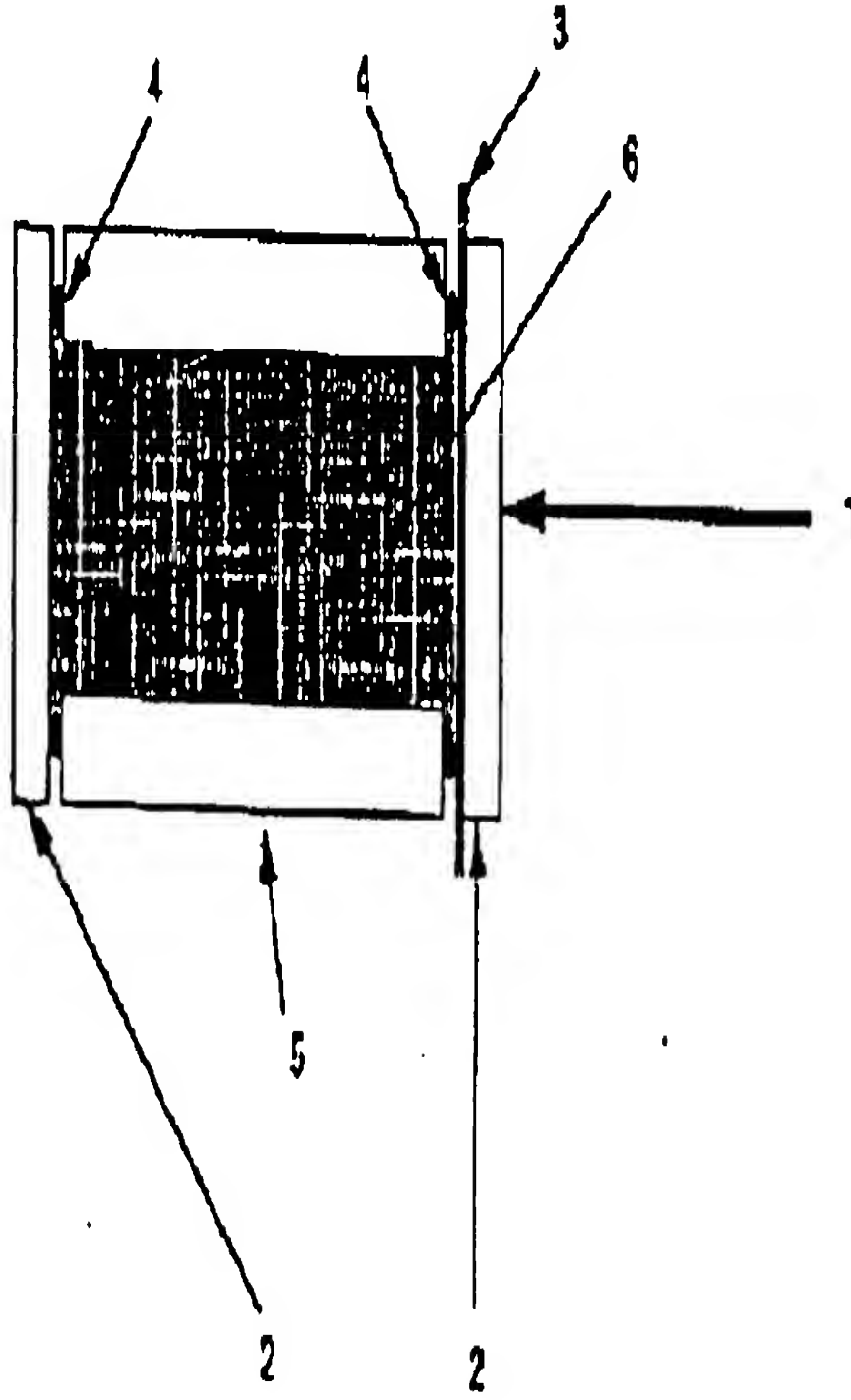
- 1 紫外線（水銀灯、レーザー等からなる光源）
- 2 石英基板
- 3 フィルム
- 4 オーリング
- 5 パイレックス製セル
- 6 アミン溶液

【図1】



<p>96-502794/50 A35 B04 D16 J04 (A14 A96) JAAT 95.03.22          JAPAN ATOMIC ENERGY RES INST *JP 08259716-A          95.03.22 95JP-063124 (96.10.08) C08J 7/00 // C08L 27/12          Surface modification of fluoro polymer film used as carrier for bioactive molecules, etc. - by UV irradiation in presence of amine(s) to introduce opt. substd. aminoalkyl gp.          C96-157465</p>	<p>A(4-E10, 11-C4D, 11-C4E, 12-L4A, 12-V2, 12-V3B, 12-W11L) B(4-C3B, 11-C4, 14-F4) D(5-A1A2, 5-A1B, 5-H10) J(1-D1A, 1-E3A, 4-B1C) .3</p>
<p>Fluoropolymer films are irradiated with UV light in the presence of amines to introduce at least 1 of aminoalkyl and substituted aminoalkyl, to form lipophilic or hydrophilic films.</p> <p>Fluoropolymer mouldings other than films may be modified similarly. Prim., sec. or tert. amines are used.</p> <p><u>USE/ADVANTAGE</u></p> <p>Used for carriers of functional or bioactive molecules, i.e. enzymes, fillers of chromatography and artificial blood vessels without thrombus formation. The process easily introduces organic functional gps. on fluoropolymers to improve adhesion, printability and chemical affinity.</p>	<p>In an example, a tetrafluoroethylene-perfluoroalkoxyvinylether copolymer film (3) is set on a silica plate (2) and fixed with a pyrex cell (5) using O-rings (4). The cell (5) is filled with aq. soln. of triethylamine (6) and irradiated with a KrF laser (1) with a wavelength of 248 nanometer. The film is washed and dried. The contact angle of hexadecane on the film is 0 deg. angle showing lipophilic property and that of water 60 deg. angle showing hydrophilic property. The X-ray photoelectron analysis shows a decrease of CF2 and increase of CH2.</p> <p>(4pp080DwgNo.1/1)</p> <p>JP 08259716-A+</p>





JP 08259716-A